

HIGH-FLASH-POINT WATER AND/OIL REPELLENT AND ITS PRODUCTION

Patent Number: JP5263070

Publication date: 1993-10-12

Inventor(s): KUBO MOTONOBU; others: 02

Applicant(s):: DAIKIN IND LTD

Requested Patent: ■ JP5263070

Application
Number: JP19920060132 19920317

Priority Number(s):

IPC Classification: C09K3/18 ; C08F2/44 ; C08F220/22 ; C08F220/38 ; C08F246/00 ; C08L33/16 ;
C09K3/00

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To obtain a repellent having a high-flash-point, high water repellency, high oil repellency and good dispersion stability in water by emulsion- polymerizing a fluoroalkylated (meth)acrylate and a fluorine-free polymerizable monomer in an aqueous solution of a specified compound.

CONSTITUTION: This repellent is obtained by emulsion-polymerizing a fluoroalkylated acrylate or methacrylate and a fluorine-free polymerizable monomer in an aqueous solution of a water-soluble compound soluble in at least either of the monomers and represented by the formula (wherein R1 and R2 are each H, 1-5C alkyl or acyl provided that they cannot be H simultaneously); X is H or methyl; and (n) is 1-5). The content of the acrylate or methacrylate monomer in the copolymer is suitably 40wt.% or above, especially about 50-80wt.%. The content of the fluorine-free polymerizable monomer in the copolymer is 60wt.% or below, desirably 20-50wt.%.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

(19)【発行国】日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)【公開番号】特開平5-263070

(43)【公開日】平成5年(1993)10月12日

(51)【国際特許分類第5版】

C09K 3/18 102 8318-4H

103 8318-4H

C08F 2/44 MCR 7442-4J

220/22 MMT 7242-4J

220/38 MMU 7242-4J

246/00 MPY 8416-4J

C08L 33/16 LJE 7921-4J

C09K 3/00 112 A 9049-4H

【審査請求】未請求【請求項の数】2【全頁数】7

21)【出願番号】特願平4-60132

(22)【出願日】平成4年(1992)3月17日

(71)【出願人】

【識別番号】000002853

【氏名又は名称】ダイキン工業株式会社

【住所又は居所】大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号梅田センタービル

(72)【発明者】

【氏名】久保元伸

【住所又は居所】大阪府摂津市西一津屋1番1号ダイキン工業株式会社淀川製作所内

(72)【発明者】

【氏名】林和則

【住所又は居所】大阪府摂津市西一津屋1番1号ダイキン工業株式会社淀川製作所内

(72)【発明者】

【氏名】榎本孝司

【住所又は居所】大阪府摂津市西一津屋1番1号ダイキン工業株式会社淀川製作所内

(74)【代理人】

【弁理士】

【氏名又は名称】青山葆(外1名)

(54)【発明の名称】高引火点撥水撥油剤およびその製法

(57)【要約】

【構成】(A)フルオロアルキル基含有アクリレートまたはメタクリレート、および(B)フッ素を含まない重合性単量体の少なくとも1つに可溶であり、水溶性でもあり、式：



(I)

X

【化1】[式中、R1およびR2は、水素、炭素数

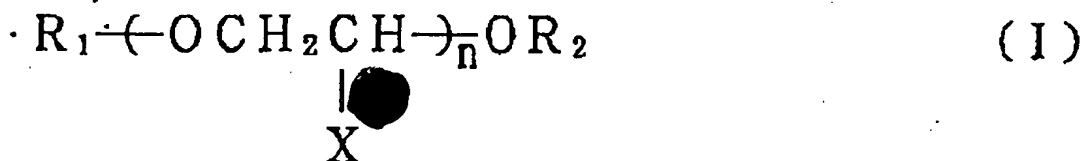
1~5のアルキル基またはアシル基(ただし、R1とR2が同時に水素であることはない。)、Xは水素またはメチル基、nは1~5の数である。]で示される化合物の水溶液中で、成分(A)および(B)を乳化重合することを特徴とする撥水撥油剤の製法、該製法から得られる撥水撥油剤。

【効果】本発明の撥水撥油剤は、高引火点を有し、高度の撥水撥油性、特に撥油性、および良好な水性分散液安定性を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A)フルオロアルキル基含有アクリレートまたはメタクリレート、および(B)フッ素を含まない重合性単量体の少なくとも1つに可溶であり、水溶性でもあり、式：

【化1】



[式中、R1およびR2は、水素、炭素数1～5のアルキル基またはアシル基（ただし、R1とR2が同時に水素であることはない。）、Xは水素またはメチル基、nは1～5の数である。]で示される化合物の水溶液中で、成分（A）および（B）を乳化重合することを特徴とする撥水撥油剤の製法。

【請求項2】請求項1記載の製法によって得られた撥水撥油剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高引火点を有する撥水撥油剤およびその製法に関する。より詳細には、本発明は高引火点を有し、高度の撥水撥油性、特に撥油性、および良好な水性分散液安定性を有する撥水撥油剤に関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】従来よりポリフルオロアルキル基を含有する（メタ）アクリレートの如き化合物の重合体を水に分散させた撥水撥油剤が知られている。この水性分散液の安定性を高める目的で有機溶媒を使用して重合を行う必要があるが、かかる有機溶媒には単量体との相溶性の点からアセトンのような低沸点の溶剤を使わずに、引火の恐れや環境汚染の心配があった。

【0003】この点を解決するためにアセトンの代わりに飽和多価アルコールを使用することが提案されている（特開昭60-40182号公報参照）。しかし、得られる水性分散液の安定性および撥水撥油性が十分ではない。また、有機溶剤の使用量は単量体100重量部に対し60～100重量部と多く、環境汚染の軽減も課題である。

【0004】また、特開昭55-69677号公報には、乳化重合の収率を高め、粒子径の小さい共重合体を得るために、重合反応時の水性媒体に水溶性の有機溶剤を5～20重量％程度の濃度で水性媒体に添加することが提案されている。有機溶剤の例としては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルの如きグリコールエーテル類；アセトン、メチルエチルケトンの如きケトン類；酢酸メチル、酢酸エチルの如きエステル類が挙げられている。しかし、ケトン類、エステル類は引火点が低いため、引火の恐れがある。また、全てのグリコールエーテル類が必ずしも分散良好な乳化液、高度な撥水撥油性を有する製品を与えるとは限らない。

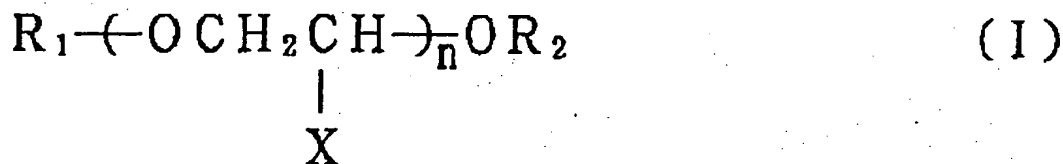
【0005】さらに、特開昭61-276880号公報には、沸点が150℃以上で酸素を含有する有機溶剤を使用する方法が提案されている。しかし、この方法では乳化重合時の分散助剤として、他の有機溶剤（たとえばケトン類、エステル類）を使用する必要があった。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、前述の課題を解決すべくなされたものであり、フルオロアルキル基含有の（メタ）アクリレートおよびフッ素を含まない重合性単量体を乳化重合するにあたって、前記の少なくとも1種の単量体を溶解する水溶性有機溶剤、即ち、特定のグリコールエーテル類またはグリコールエステル類を用いることを特徴とする。本発明の撥水撥油剤は、高引火点、高度な撥水撥油性、特に撥油性、水性分散液の安定性を同時に満足する。

【0007】本発明の要旨は、（A）フルオロアルキル基含有アクリレートまたはメタクリレート、および（B）フッ素を含まない重合性単量体の少なくとも1つに可溶であり、水溶性でもあり、式：

化2]

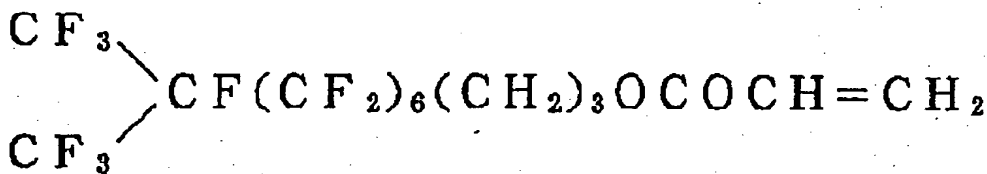
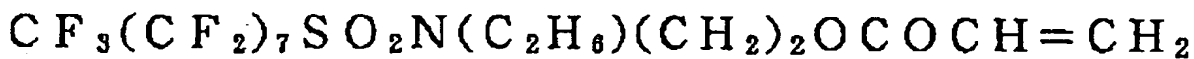
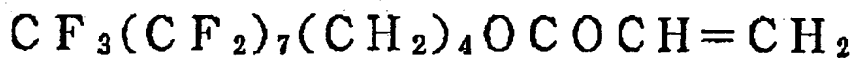
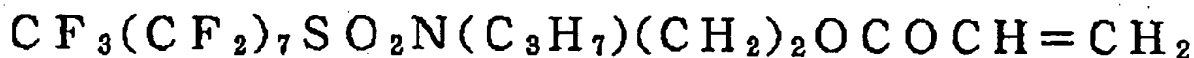
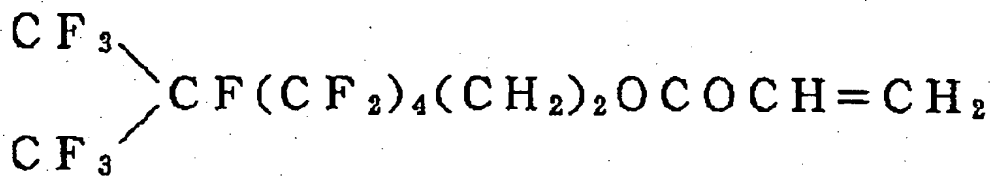
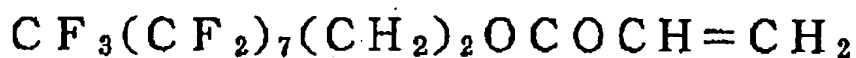
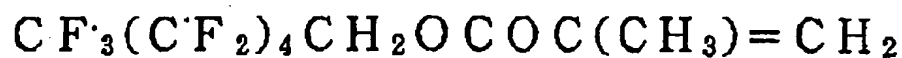


[式中、R1およびR2は、水素、炭素数1～5のアルキル基またはアシル基（ただし、R1とR2が同時に水素であることはない。）、Xは水素またはメチル基、nは1～5の数である。]で示される化合物の水溶液中で、成分（A）および（B）を乳化重合することを特徴とする撥水撥油剤の製法に存する。

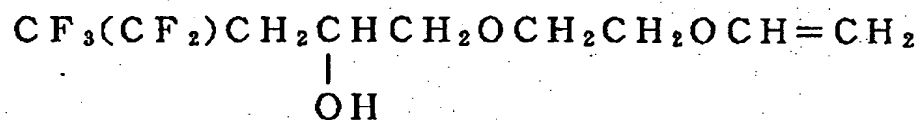
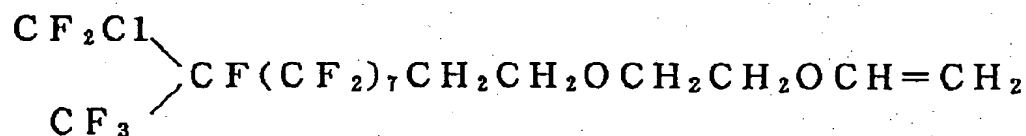
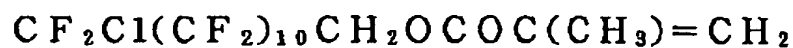
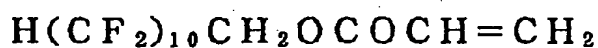
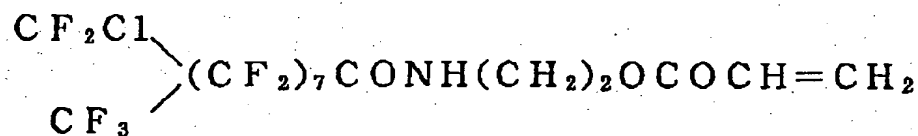
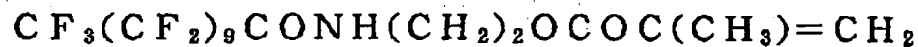
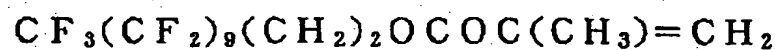
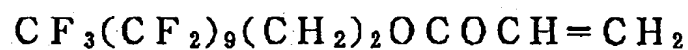
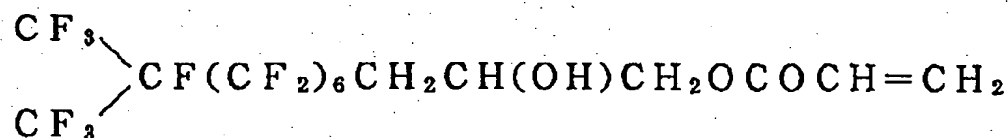
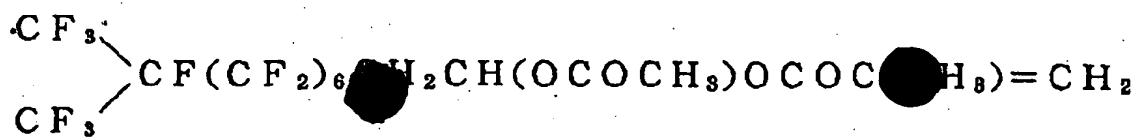
【0008】本発明におけるフルオロアルキル基含有（メタ）アクリレートは、何ら限定されるものではないが、フルオロアルキル基の炭素数は3～21のものが好ましく、特に6～18のものが好ましい。好適な具体例は以下の通りである。

【0009】

【化3】



[0010]
[化4]



実施例	有機溶剤	有機溶剤への溶解性			製品の引火点	製品の安定性	
		FA	StA	水			
1	ジプロピレングリコールモノメチルエーテル	○	○	○	>100℃	○	1
2	ジプロピレングリコールモノエチルエーテル	○	○	○	>100℃	○	1
3	トリプロピレングリコールモノメチルエーテル	○	○	○	>100℃	○	1
4	トリエチレングリコールジメチルエーテル	○	○	○	>100℃	○	1
5	ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート	○	○	○	>100℃	○	1
6	ペンタエチレングリコールモノブチルエーテル	×	○	○	>100℃	○	1
7	ジゲラ임	×	○	○	>100℃	○	1
比較例 1	アセトン	○	○	○	10℃	○	1
2	ジプロピレングリコール	×	×	○	>100℃	×	
3	トリプロピレングリコール	×	○	○	>100℃	×	
4	エチレングリコール	×	×	○	>100℃	×	
5	ジエチレングリコール	×	×	○	>100℃	×	
6	ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル	×	×	×	エマルジョンが得	×	
7	有機溶剤なし	—	—	—	エマルジョンが得	×	

【0028】尚、表3においてはFAは $C_nF_{2n+1}CH_2CH_2COOCH=CH_2$ ($n=6, 8, 10, 12, 14$ 、平均8)、StAはステアリルアクリレートを示している。ORは撥油性、WRは撥水性、DC-3はJISL-1092-32法によるドライクリーニング3回後の結果、HL-3はJISL-0217-103法による洗濯3回後の結果を示す。安定性のXは、合成品に数日後に沈降が見られるものを表わす。有機溶剤に対する溶解性は、50℃で50%以上溶解するものを○とした。